



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C14C 1/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/53816 (43) Date de publication internationale: 14 septembre 2000 (14.09.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00553</p> <p>(22) Date de dépôt international: 6 mars 2000 (06.03.00)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 99/03139 11 mars 1999 (11.03.99) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SNF S.A. [FR/FR]; 41, rue Jean Huss, F-42028 Saint-Etienne Cedex 1 (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BROSSE, Jacques [FR/FR]; La Faverge, F-42320 La Grand Croix (FR). SABATIER, Bernard [FR/FR]; 6, place A. Thomas, F-42000 Saint-Etienne (FR).</p> <p>(74) Mandataire: RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel Richebourg, "Le Clos du Golf", 69, rue Saint-Simon, F-42000 Saint-Etienne (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: USE OF SUPERABSORBENT POLYMERS FOR TREATING RAW SKINS, CORRESPONDING COMPOSITIONS AND METHODS AND RESULTING TREATED SKINS</p>		
<p>(54) Titre: UTILISATION DE POLYMERES SUPERABSORBANTS POUR LE TRAITEMENT DES PEAUX BRUTES, COMPOSITIONS ET PROCEDE CORRESPONDANTS ET PEAUX AINSI TRAITEES</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns the use of superabsorbent (co) polymers or SAP as treating agent for preserving animal skins. The SAP is preferably used in combination with salt or another hygroscopic agent, in particular 50 wt. % NaCl/50 wt. % SAP. The invention enables to obtain properly treated skins in only 24 hours and to use twice less salt than in prior art, while eliminating all the major drawbacks such as surface brine, salt in slaughter house waste and others.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne l'emploi de (co)polymères superabsorbants ou SAP comme agent de traitement pour la conservation des peaux d'animaux. Le SAP est utilisé de préférence en combinaison avec du sel ou un autre agent hygroscopique, notamment 50 % NaCl/50 % SAP en poids. On obtient des peaux convenablement traitées en seulement 24 h et on utilise deux fois moins de sel que dans l'art antérieur, tout en s'affranchissant d'inconvénients importants tels que les saumures de ruissellement, le sel dans les déchets pour les abattoirs, etc</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovenie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Georgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Gambie	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Benin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bresil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Belarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	Republique centrafricaine	JP	Japon	NI	Niagara	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Republique populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	Republique de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	Republique tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Liberia	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Utilisation de polymères superabsorbants pour le traitement des peaux brutes, compositions et procédé correspondants et peaux ainsi traitées.

La présente invention concerne le secteur technique de la tannerie de
5 peaux brutes d'animaux.

Le sel est d'usage courant pour la conservation des peaux. Les peaux
sont traitées sur le lieu de leur obtention, notamment au niveau des
abattoirs de bovins ou ovins ou animaux semblables, afin d'assurer leur
conservation, c'est à dire leur non putréfaction par action bactérienne,
10 durant plusieurs semaines.

L'objectif de la conservation de la peau fraîche, après abattage et
dépouille des animaux de boucherie est d'empêcher les interactions
entre les micro-organismes et la peau.

Deux voies permettent d'atteindre de façon absolue cet objectif :

- 15 – la stabilisation de la partie protéique de la peau,
- la destruction complète de la flore bactérienne.

La stabilisation exige une certaine élaboration de la peau et conduit à un
matériau bien caractérisé ; de plus, cette transformation doit être
immédiate. Le contexte industriel actuel n'offre que peu de chance à la
20 généralisation de ce système.

La destruction totale de la flore requiert la mise en œuvre de moyens de
stérilisation complète associés au maintien de la peau hors de toute
source de contamination. Cette voie apparaît comme peu réaliste tant sur
le plan pratique qu'économique.

25 Les méthodes de conservation de la peau fraîche actuellement
employées reposent sur l'exploitation de facteurs qui ralentissent ou
bloquent le développement des micro-organismes ainsi que l'effet sur la
substance protéique.

Ces facteurs sont la température, le taux d'hydratation, le type et la concentration de produits adjuvants.

Le recours à la déshydratation reste la méthode la plus fréquemment utilisée et les procédés les plus universellement employés sont le salage et le saumurage et, à un degré moindre, le séchage. Il existe aussi des méthodes combinant salage et séchage, mais d'emploi limité.

Le salage consiste à soumettre la peau fraîche à l'action déshydratante du sel commun (chlorure de sodium), le saumurage à celle d'une solution saline saturée.

10 Si la teneur en eau d'une peau fraîche se situe autour de 70 %, le degré d'hydratation après salage et égouttage diminue de 15 à 20 % et l'eau résiduelle d'imprégnation se sature en sel.

Il se crée ainsi, en fonction du temps, des conditions impropres au développement bactérien, ce qui assure la conservation de la peau.

15 Dans le cas du salage, après 10 à 15 jours de séjour en pile, la peau fraîche salée peut être conditionnée et stockée dans des locaux appropriés en attendant son expédition.

Une peau fraîche salée contient normalement 15 % de sel pour une teneur en eau répartie de façon homogène dans l'épaisseur de 50 % environ.

Bien que paraissant simples et efficaces, ces méthodes conduisent à des résultats dont le niveau est grandement influencé par les conditions de préparation de la peau et le respect du mode opératoire de traitement.

Le séchage consiste à faire évaporer l'eau naturellement contenue dans la peau provoquant une déshydratation beaucoup plus importante que le salage. Les peaux brutes séchées sont bien plus légères que les peaux salées, ne contenant que 10 à 15 % d'eau. Stockées dans un local sec,

elles peuvent se conserver assez longtemps dans la mesure où elles ont subi un traitement insecticide.

Contrairement au salage, le séchage, bien que conduisant à un produit stable, reste limité aux régions où les conditions climatiques permettent sa mise en œuvre de façon naturelle, où lorsque le sel est rare et cher.

Le séchage est une opération délicate à conduire durant laquelle la peau peut subir d'importantes dégradations :

- sèche trop lente entraînant la putréfaction,
- sèche trop agressive favorisant la dénaturation des protéines de la peau.

Enfin la peau séchée est beaucoup plus difficile à mettre en fabrication.

La pratique du salage des peaux de bovins est réglementée par la norme NF G53-002 : « Règles de conservation par salage des peaux brutes de bovins et équidés ».

La présente norme détermine les conditions de salage en particulier la taille des cristaux de sel à utiliser selon les peaux à saler :

- pour les grosses peaux, un sel « tout venant » dont les cristaux passent à travers des tamis d'ouverture de mailles comprises entre 1,25 mm et 3,15 mm,
- pour les peaux de veaux, utiliser de préférence un sel « tout venant » dont les cristaux passent à travers des tamis de mailles comprises entre 0,4 mm et 1 mm.

Les peaux recouvertes uniformément de sel restent en pile pendant 15 jours au moins pour favoriser l'écoulement de la saumure résultant de la déshydratation.

D'autre part, il est établi par expérience, que pour assurer une bonne conservation des peaux en toutes saisons et en particulier en été, il faut employer 35 à 40 kg de sel pour 100 kg de peaux fraîches dans le cas de bovins adultes et 45 à 50 kg de sel dans le cas des peaux de veaux.

- 5 Le sel que l'on répand ainsi sur la peau fraîche, se dissout rapidement et il s'établit en surface, et suivant une faible profondeur du tissu sous-cutané une solution saline concentrée dont la pression osmotique est élevée.

10 L'eau qui se trouve à l'intérieur de la peau est attirée vers l'extérieur, tandis que le sel pénètre dans le liquide interfibrillaire ainsi qu'à l'intérieur du gel collagénique.

Outre l'absorption de sel par la peau, il y a déshydratation partielle de celle-ci.

- 15 L'homme de métier sait que le sel (NaCl en grains) a pour fonction de faire dégorger l'eau contenue dans la peau, probablement par action ionique qui chasse l'eau enfermée dans le collagène, principalement) mais remplit également une autre fonction tout à fait essentielle, à savoir réaliser un équilibre entre la protection contre les bactéries et l'humidité résiduelle qu'il est important de conserver à la peau.

- 20 En effet, dessécher totalement la peau conduirait à des inconvénients graves, tels que des décolorations irrégulières etc.... et à une modification de la souplesse qui nuiraient à la commercialisation, ainsi qu'à des attaques par les insectes.

- 25 C'est ainsi que, dans les procédés anciens où un séchage total est réalisé par l'action du soleil, il est obligatoire de réhumidifier les peaux au cours d'une longue opération.

La déshydratation de la matière première peau prise à l'état frais après dépouille des animaux à l'abattoir et destinée à l'industrie du cuir est une des méthodes permettant la conservation de la peau brute de l'abattage

- à la transformation en cuir. Le chlorure de sodium abondamment utilisé contribue à cet objectif mais est un des éléments majeurs de la pollution saline que la filière cuir se doit de réduire. L'utilisation de produits de substitution du chlorure de sodium rentre dans le schéma préventif d'une
- 5 volonté de réduction de la charge polluante des effluents générés au cours des opérations de conditionnement de la peau fraîche, ainsi que celle des eaux résiduelles des industries de la tannerie-mégisserie.

Pour conserver les peaux brutes, l'industrie du cuir procède au salage humide.

10 La déshydratation partielle des peaux fraîches :

- réduit de 70 à 50 % la quantité d'eau contenue dans la peau (la teneur en eau passe de 70 à 50 %)
 - assure la conservation des peaux entre l'abattage et sa transformation en cuir, par déshydratation et présence de sel (15 % du poids de la peau
- 15 après déshydratation).

Mais les quantités de sel nécessaires posent des problèmes, en particulier dans les régions où les ressources en eau sont limitées. De plus, les pays réglementent davantage ces rejets salés et, à moins d'utiliser les coûteuses techniques d'osmose inverse, les effluents salés

20 qui résultent de la conservation ne peuvent être récupérés.

Les normes futures seront de plus en plus sévères et interdiront pratiquement les traitements actuels, sauf à leur adjoindre des opérations supplémentaires coûteuses de récupération du sel et étapes analogues.

- 25 Au Centre technique du cuir, on estime que seules les techniques de conservation par le froid positif (entre 2°C et 5°C) peuvent remplacer le salage. Le traitement à l'air refroidi permet d'abaisser la température des peaux en moins d'une heure à 5°C, mais nécessite des convoyeurs pour optimiser les échanges thermiques lors du refroidissement. Le
- 30 procédé, mieux adapté aux gros débits, permet de conserver les peaux pendant quinze jours.

La carboglace (glace de CO₂) peut aussi être utilisée. Elle refroidit en effet rapidement la surface et l'intérieur de la peau, et supprimer les étapes de réhumidification des peaux et de traitement de l'eau inhérente à l'usage d'une glace hydrique. Cette méthode étudiée en Nouvelle-
5 Zélande permet de conserver de petites peaux pendant une période limitée de 48 heures environ.

On rappellera ci-dessous les principales étapes du traitement d'une peau.

1 - CONSERVATION DE LA PEAU BRUTE

10 Le sel est utilisé pour capter l'eau dans le but d'améliorer la conservation de la peau.

2 - OPÉRATION DE RIVIERE

Les premières étapes du traitement du cuir sont surtout mécaniques :

1 - lavage (reverdissage)

15 2 - écharnage

3 - enchaucenage :

On effectue un traitement chaux + sulfure sodium + carbonate de calcium pour dissoudre les racines des poils. Le carbonate de Ca est utilisé comme épaississant.

20 4 - pelain :

On effectue un traitement à la chaux en bassin pour distendre les fibres de la peau ce qui permet une meilleure élimination des poils et le gonflement de la peau (3-5 mm épaisseur), avec obtention de la « peau en tripe ».

25 5 - refendage : égalisation de l'épaisseur de la peau (élimination côté chair).

3 - OPÉRATION DE TANNAGE

1 - pickelage : acidification en présence de sel ($\text{pH} = 4,5$) en tonneau.

2 - tannage : traitement au sel de chrome pour rendre la peau imputrescible et lui conférer une bonne résistance à la chaleur (100°C).

On obtient ainsi le produit dénommé « wet blue » (bleu humide)

3 - mûrissement (repos de 24 heures)

4 - OPÉRATION DE RETANNAGE TEINTURE

1 - essorage : mécanique

2 - triage (choix)

3 - dérayage : mise à l'épaisseur définitive

4 - retannage teinture : en tonneau pour donner les caractères physiques et la teinte de fond. Des résines synthétiques, des huiles, des graisses, des colorants sont utilisés.

5 - séchage : en tunnel (70°C)

On obtient la « peau en croûte ».

5 - CORROYAGE

1 - réhumidification

2 - assouplissement (au palisson)

3 - cadrage : mise à plat des peaux par étirement (emploi de pinces).

5 - FINISSAGE

Application par pistolet des solutions de : colorants, résines (acrylique ou polyuréthane), liants, pigments... Autres opérations mécaniques : presse, lissage ...

5 6 - MAGASIN PRODUIT FINI

Triage qualité, mesure de la surface de chaque peau.

7 - CONTRÔLE LABORATOIRE

1 - contrôle des matières premières (produits chimiques)

2 - contrôle des propriétés physiques du cuir fini.

10 Le problème posé était donc de rechercher un nouvel agent et/ou un nouveau procédé de conservation des peaux brutes qui représente une amélioration notable par rapport au sel, notamment en termes d'environnement et de respect des normes futures de rejet de sel.

De nombreuses tentatives ont été menées.

15 Le brevet USP 4,902,298 propose une composition très complexe de chlorohydroxyde d'aluminium, de produits de condensation dicyandiamide - formaldéhyde à groupes méthylol libres, de sulphate de chrome et d'acide polyacrylique. La présence de proportions importantes de métaux comme le chrome et l'aluminium s'opposent à une évolution
20 vers la protection de l'environnement, qui est la tendance marquée actuelle (cf. « Leather Manufacture and Ecology », Anton Mayer, JALCA, Vol. 81, 1986.)

On se référera également à « Preservation and Tanning of Animal Hides », W. Marmer, Eastern regional research center, Agricultural
25 Research service. US Dpt. of Agri., Wyndmoor, PA, USA, qui indique que

la toxicité du chrome soulève l'inquiétude concernant « tous les produits contenant du chrome » . Ce même article évoque la possibilité de remplacer NaCl par KCl, en raison de l'inquiétude que soulève également le sodium (page 63).

- 5 Des associations de sel et de biocides ou antiseptiques ou chlorure de zinc, acide formique ou N-méthylolchloroacétamide ont été également tentées dans certains pays (« Short term preservation of hides in Zimbabwe », J.C. Barret, Jour. of Soc. of Leather Tech. and Chem., Vol. 70, page 83). Ce document indique également des associations
- 10 complexes de sel NaCl avec des copolymères spécialement greffés de type spécifique amidon hydrolysé / polyacrylonitrile et de l'acide acétique, qui selon ce document ne sont pas rentables par rapport aux autres options visant à remplacer le sel par des agents moins polluants. Ce document confirme donc le préjugé qui existait concernant le coût
- 15 prohibitif de toute tentative de substitution du NaCl.

Le brevet USP 4,834,763 utilise des associations de composés du chrome et d'agents de tannage synthétiques comme des produits de condensation de formaldéhyde, dérivés d'acide sulphonique, etc..., cf. col. 3.

- 20 R.G.H. Elliott (Jour. of the Soc. of Leather Techn. and Chem., Vol 67, page 31) établit une liste des traitements connus, les biocides, l'acide borique, des mélanges de sel-acide borique-naphtalène, antiseptiques, bactéricides, etc..... et souligne les problèmes de rejets de tels effluents, notamment de NaCl.
- 25 On a également proposé des résines aminées pour le cuir (Jour. Soc. Leather Techn. and Chem. Vol. 63 p 49, 2/79).

Il a maintenant été découvert que certains (co)polymères superabsorbants ou SAP sont capables de remplacer le sel de conservation des peaux brutes, dans certaines conditions.

- 30 Dans ce qui suit, on utilisera le mot « polymère » pour désigner également les copolymères, terpolymères etc..... De même l'abréviation

SAP désignera aussi bien les polymères superabsorbants que les copolymères, terpolymères, etc.... et leurs mélanges.

Les superabsorbants sont des polymères bien connus dans la chimie fine, et de tels polymères sont par exemple décrits dans les brevets :

- 5 - USP 3,669,103 polymère faiblement réticulé tel que poly-N-vinylpyrrolidone, polyvinyltoluènesulfonate, polysulfoéthylacrylate, poly-2-hydroxyéthyle acrylate, poly-vinylméthylloxazolidinone, polyacrylamide hydrolysé, acide polyacrylique, copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique, et sels de métal alcalin de tels polymères contenant des
10 groupes sulfonate ou carboxy, notamment polyacrylamide partiellement hydrolysé, faiblement réticulé.
- FR 2 559 158 polymères réticulés de l'acide acrylique ou méthacrylique, copolymères greffés réticulés du type polysaccharide /
15 acide acrylique ou méthacrylique, terpolymères réticulés du type acide acrylique ou méthacrylique / acrylamide / acrylamide sulfoné et leurs sels de métaux alcalino-terreux ou alcalins.

Ces polymères ont pour principale caractéristique une forte capacité à gonfler en milieu aqueux. Ils sont utilisés notamment en agriculture pour retenir l'eau dans les sols, dans les produits d'hygiène pour bébés
20 destinés à contenir l'urine et applications analogues.

Il a été découvert de manière surprenante que de tels superabsorbants sont capables, non seulement d'absorber l'eau contenue dans l'intérieur d'une peau (ce qui n'était pas évident car le polymère est appliqué en surface), mais aussi de laisser subsister une humidité résiduelle
25 appropriée, ce qui était encore moins évident (en effet, dans l'art antérieur, on recherchait des superabsorbants pour leur capacité à absorber la quantité maximale d'eau, et non pas une partie seulement).

L'emploi des super absorbants selon l'invention réalise une nouvelle méthode de traitement de la peau fraîche évitant

d'une part :

– au sein de l'abattoir,

- la formation d'effluents chargés de chlorure de sodium, par rétention d'eau au cours des opérations de déshydratation, et le ruissellement de saumure,

d'autre part :

– au sein des tanneries-mégisseries,

- la réduction de la charge polluante des effluents engendrés par les opérations de réhydratation de la peau brute salée au cours de sa transformation en cuir.

Par ailleurs, un autre mérite du demandeur est d'avoir cherché une solution au problème précité, à l'aide de superabsorbants, alors qu'il est évident que le coût des polymères en cause est de très loin supérieur à celui du sel, ce qui créait naturellement un fort préjugé contre l'emploi de tels polymères face à un produit de base aussi peu onéreux que le sel. Il a cependant été découvert selon l'invention que les polymères superabsorbants permettent de réduire considérablement (par un facteur d'environ 6 fois) le temps de traitement, avec pour résultat le fait de rétablir grandement l'équilibre économique du traitement par un polymère. En effet, les peaux peuvent tourner environ 6 fois plus vite dans les abattoirs, avec un gain très important en termes de rentabilité d'investissement, de réduction de stocks et de réduction des capacités frigorifiques. Par ailleurs, les polymères superabsorbants permettent de réduire considérablement la quantité d'eau de ruissellement ou « eau de réessuyage » ce qui représente encore des avantages importants en termes d'économie de traitement et d'investissement aussi bien que de respect de l'environnement. Enfin, les polymères permettent un traitement avant le transport vers la tannerie, avec une quantité d'eau moindre que la peau brute, d'où une réduction importante des coûts de transport. En fait, le traitement selon l'invention par les polymères SAP permet d'éliminer une importante fraction d'eau « piégée » dans le

SAP, grâce à un simple brossage du SAP gonflé, avant expédition vers les tanneries. Ceci conduit à une réduction importante des coûts de transport, de l'ordre de 15%.

De plus, le tanneur et les abattoirs ont moins de sel à rejeter, avec un
5 impact important sur l'économie du traitement et, naturellement, l'environnement.

Ainsi, il est apparu que l'emploi selon l'invention de polymères superabsorbants correspondait, contrairement au préjugé antérieur, à un traitement économiquement réaliste.

10 Surtout, comme indiqué ci-dessus, l'invention permet le respect des normes futures en réduisant très fortement la quantité de sel à utiliser.

Cette réduction est de l'ordre de 30 à 80 % en poids environ, comme on le verra dans les exemples ci dessous.

15 Les polymères superabsorbants que l'on peut utiliser selon l'invention sont tous les polymères de ce type capables d'absorber l'eau interne de la peau brute, lorsqu'on les dépose sur la surface de la peau, tout en laissant subsister l'humidité interne nécessaire à la bonne conservation de la peau.

20 On cherchera notamment à utiliser des polymères superabsorbants capables de laisser subsister une humidité résiduelle dans la peau comprise entre 20 et 70 % en poids, de préférence de l'ordre de 50 % en poids.

25 Les monomères que l'on pourra utiliser selon l'invention pour former des polymères superabsorbants appropriés sont les suivants, à titre non limitatif:

1. Monomères contenant des groupes de carboxyles : Acides mono ou polycarboxyliques à insaturation monoéthylénique, tel que l'acide (méth)acrylique (c'est à dire l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique), l'acide maléique et l'acide fumarique.

2. Monomères contenant des groupes de type anhydride d'acide carboxylique : Acides anhydrides polycarboxyliques à insaturation monoéthylénique (tel que l'anhydride maléique).
- 5 3. Monomères contenant des sels d'acide carboxylique : Sels hydrosolubles (sels de métal alcalin, sels d'ammonium, sels d'amine, etc.) d'acides mono ou polycarboxylique à insaturation monoéthylénique (tel que le (méth)acrylate de sodium, (méth)acrylate de triméthylamine, (méth)acrylate de triéthanolamine, maléate de sodium, maléate de
10 méthylamine).
4. Monomères contenant des groupes d'acide sulfonique : Acides vinylsulfoniques aliphatiques ou aromatiques (tels que l'acide vinylsulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acide vinyltoluènesulfonique,
15 acide sulfonique de styrène), acides sulfoniques (méth)acryliques (tel que le sulfopropyl (méth)acrylate, l'acide sulfonique de propyl de 2-hydroxy-3-(méth)acryloxyde.
5. Monomères contenant des groupes de sels d'acide sulfonique : Sels
20 de métal alcalin, sels d'ammonium, sels d'amine de monomères contenant des groupes d'acides sulfoniques comme indiqué ci-dessus.
6. Monomères contenant des groupes d'hydroxyl : alcools à insaturation monoéthylénique (tels que l'alcool (méth)allyl), les éthers ou esters de
25 polyols à insaturation monoéthylénique (glycols d'alkylène, glycérol, polyols de polyoxyalkylène), tel que le (méth)acrylate d'hydroxyéthyl, le (méth)acrylate d'hydroxypropyl, le (méth)acrylate de triéthylène glycol, éther de mono (méth)allyl de poly(oxyéthylène oxypropylène) (dans lequel les groupes d'hydroxyl peuvent être étherifiés ou estérifiés).

7. Monomères contenant des groupes d'amides : (méth)acrylamide, N-alkyl (méth)acrylamides (tels que le N-méthylacrylamide, N-hexylacrylamide), N, N-dialkyl (méth)acrylamides (tels que N, N-diméthylacrylamide, N,N-di-n-propylacrylamide), N-hydroxyalkyl
- 5 (méth)acrylamides (tels que le N-méthylol(méth)acrylamide, N-hydroxyéthyl (méth)acrylamide), N,N-dihydroxyalkyl (méth)acrylamides (tels que le N,N-dihydroxyéthyl (méth)acrylamide), lactames de vinyl (tels que le N-vinylpyrrolidone).
- 10 8. Monomères contenant des groupes amino : esters contenant des groupes amino (par exemple des esters de dialkylaminoalkyl, esters de dihydroxyalkylaminoalkyl, esters de morpho-linoalkyl, etc.) d'acide mono ou di-carboxylique à insaturation monoéthylénique (tel que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyl, le (méth)acrylate de diéthyl-
- 15 aminoéthyl, le (méth)acrylate de morpholinoéthyl, le fumarate de diméthyl aminoéthyl), des composés de vinyl hétérocyclique (tels que les pyridines de vinyl (par exemple 2-vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine, N-vinyl pyridine), N-vinyl imidazol).
- 20 9. Monomères contenant des groupes des sels d'ammonium quaternaires : Sels de N,N,N-trialkyl-N-(méth)acryloyloxyalkylammonium (tels que le chlorure de N,N,N-triméthyl-N-(méth)acryloyloxyéthylammonium, chlorure de N,N,N-triéthyl-N--
- 25 (méth)acryloyloxyéthylammonium, chlorure de triméthyl ammonium 2-hydroxy-3-(méth)-acryloyl-oxypropyl).

De préférence :

- acrylamide, acide acrylique, acide méthacrylique, diméthylaminoéthyl acrylate sulfométhylé ou chlorométhylé,
- diméthylaminoéthylméthacrylate chlorométhylé ou sulfométhylé.

Des polymères superabsorbants préférés selon l'invention sont les suivants:

- polyacrylamides réticulés
 - polyacrylates réticulés
 - 5 - copolymères réticulés acrylamide / acrylate
 - copolymères acrylamide / diméthylaminoéthylacrylate (ADAME) sulfométhylés ou chlorométhylés
 - copolymères acrylamide / diméthylaminoéthylméthacrylate (MADAME) sulfométhylés ou chlorométhylés.
- 10 Parmi les résines absorbant l'eau qu'on peut utiliser dans l'invention, on citera par exemple des polymères réticulés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, des copolymères greffés et réticulés du type polysaccharide/acide acrylique ou méthacrylique, des copolymères ternaires réticulés acide acrylique ou méthacrylique/
- 15 acrylamide/acrylamide sulfoné et leurs sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, par exemple les produits de réticulation d'un homopolymère de l'acide acrylique ou d'un sel de cet acide, de copolymères acide acrylique (ou sel de l'acide acrylique)/acide méthacrylique (ou sel de l'acide méthacrylique) et de copolymères
- 20 greffés amidon/acide acrylique (ou sel de cet acide) ; des hydrolysats de copolymères greffés réticulés polysaccharide/acrylate ou méthacrylate d'alkyle, des hydrolysats de copolymères greffés réticulés polysaccharide/acrylonitrile, des hydrolysats de copolymères réticulés polysaccharide/acrylamide, par exemple des produits de réticulation de
- 25 copolymères greffés amidon/acrylate d'éthyle hydrolysés, de copolymères greffés amidon/méthacrylate de méthyle hydrolysés, de copolymères greffés amidon/acrylonitrile hydrolysés, et de copolymères greffés amidon/acrylamide hydrolysés ; des hydrolysats de copolymères

- réticulés acrylate ou méthacrylate d'alkyle/acétate de vinyle, par exemple des produits de réticulation de copolymères hydrolysés méthacrylate d'éthyle/acétate de vinyle et de copolymères hydrolysés acrylate de méthyle/acétate de vinyle ; des hydrolysats de copolymères greffés
- 5 réticulés amidon/acrylonitrile/acrylamide/acide 2-méthylpropane-sulfonique ; des hydrolysats de copolymères greffés réticulés amidon/acrylonitrile/acide vinylsulfonique ; de la carboxy-méthylcellulose sodique réticulée et des produits analogues. Ces produits peuvent être utilisés isolément ou en mélange entre eux.
- 10 Parmi les résines absorbant l'eau qui ont été mentionnées ci-dessus, on préfère les polymères réticulés de l'acide acrylique ou méthacrylique ; les copolymères greffés réticulés polysaccharide/acide acrylique ou méthacrylique, les copolymères ternaires réticulés acide acrylique ou méthacrylique/acrylamide/acrylamide sulfoné.
- 15 On pourra également utiliser des mélanges de superabsorbants, par exemple de granulométrie différente, ou de composition chimique différente, ou de granulométrie et de composition chimique différentes.
- Notamment, on pourra combiner au moins deux SAP de granulométries différentes adaptées pour obtenir une couverture optimale de la surface
- 20 de la peau.
- L'homme de métier saura sélectionner les polymères ou copolymères les mieux adaptés, ainsi que leurs mélanges, à l'aide de ses connaissances propres et éventuellement d'essais de routine, et de la description et des exemples de la présente demande.
- 25 Il a également été découvert qu'il était essentiel de ne pas utiliser un superabsorbant seul, mais plutôt une combinaison d'un agent hydrophile ou hygroscopique comme le sel et de superabsorbant ou d'un mélange de superabsorbants.

En effet, un superabsorbant utilisé seul produit un effet néfaste car il se forme une couche de surface qui bloque l'eau au voisinage de la surface de la peau. De plus, les couches profondes de l'épaisseur de la peau sont trop sèches, avec les inconvénients sérieux précités. Enfin, il se
5 forme une frontière entre une zone très sèche interne et une zone très humide de surface, qui représente un milieu idéal pour la prolifération bactérienne.

Cet effet adverse était relativement prévisible, compte tenu des propriétés connues des superabsorbants, notamment leur pouvoir
10 gonflant très puissant. Il est probable que ce facteur a aussi dissuadé l'industrie considérée de rechercher l'emploi de ces produits.

Selon l'invention, on utilise donc des compositions contenant au moins un mélange de:

- au moins un (co)polymère superabsorbant ou SAP et de
- 15 - au moins un autre agent hygroscopique
- éventuellement des bactéricides, biocides, antiseptiques, des agents de conservation, et analogues.

Comme agents hygroscopiques additionnels, on citera:

- le sel
- 20 - CaCl_2 , MgCl_2 , KCl , et analogues connus de l'homme de métier.

L'agent hygroscopique préféré sera le sel NaCl .

Comme additifs et bactéricides, biocides, antiseptiques, etc... on citera :

- les produits commercialisés sous les noms de marque Phenonip (TM) et Acticide L.A. (TM),
- et les autres produits connus de l'homme de métier,

5 ainsi que leurs mélanges.

Les proportions entre le polymère superabsorbant (ou le copolymère, ou le mélange de plusieurs (co)polymères superabsorbants) et l'autre ou les autres agents hydrophiles seront établies entre 80 et 20, de préférence entre 65 et 35, de préférence autour de 50/50% en poids.

10 Les meilleurs résultats ont été obtenus à ce jour avec un mélange de superabsorbant (SAP) et de sel en proportions voisines de 50 / 50 en % en poids.

Il se forme une couche de SAP légèrement gonflé, que l'on peut éliminer par simple brossage, et qui laisse subsister une humidité
15 résiduelle appropriée dans la peau.

On notera que le brossage forme des particules gélatineuses, faciles à rassembler et à rejeter, contrairement aux eaux de ruissellement provenant d'un traitement classique au sel. Cet avantage est essentiel.

Par ailleurs, ceci procure un autre avantage important, qui est la
20 possibilité de réutiliser le SAP.

On utilisera de préférence des (co)polymères superabsorbants de taille de particule inférieure à environ 6 mm, de préférence comprise entre 0,3 et 4 mm, de préférence, entre 0,5 et 3,15 mm. Les particules ne doivent pas être trop volumineuses, car elles conduisent à un dessèchement
25 localisé de la peau. Par ailleurs, une granulométrie trop fine colmate la surface de la peau côté chair et l'effet en est considérablement réduit.

On recherchera également les granulométries permettant une optimisation de l'homogénéisation du mélange agent hygroscopique / SAP.

5 Ici encore, l'homme de métier saura adapter les compositions de traitement en fonction des peaux et à l'aide, éventuellement, d'essais de routine. Notamment, et comme indiqué ci-dessus, des mélanges de SAP présentant des granulométries différentes pourront être utilisés, notamment en combinant une granulométrie fine avec une granulométrie plus grossière afin de réaliser une couverture optimale de la surface de
10 la peau.

Les mélanges ou compositions selon l'invention pourront incorporer divers additifs comme des bactéricides, des agents de conservation, et analogues.

Notamment, l'emploi conjoint d'un bactéricide permet de réduire encore
15 la proportion de sel dans le mélange.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description et des exemples, qui sont donnés à titre non limitatifs.

EXEMPLES

Données de départ:

Poids de la peau :

bovin : 25 à 50 kg (70 % eau - 30 % matière)

veau : 8 à 12 kg

EXEMPLE 1

Emploi de superabsorbant seul

25 Le polymère superabsorbant ou SAP utilisé est le produit AQUASORB 3005 KL (TM) commercialisé par le Demandeur, avec une granulométrie de 0,5 - 3,15 mm.

Il s'agit d'un copolymère de type acrylamide / acrylate réticulé préparé par polymérisation radicalaire.

Traitement de conservation:

400 g AQUASORB (TM) / kg de peau

- 5 Après 24 h de contact avec le superabsorbant appliqué côté chair, en couche homogène, la déshydratation est irrégulière dans l'épaisseur de la peau, et on constate une vitrification des couches externes de la peau.

La perte de poids constatée, de 20 %, correspond à l'effet de déshydratation souhaité mais l'absence d'homogénéité dans l'épaisseur
10 de la peau ne permet pas d'envisager l'emploi de superabsorbant seul.

EXEMPLE 2

Emploi d'un mélange chlorure de sodium et superabsorbant

Le superabsorbant retenu est le AQUASORB 3005 KL (TM) et permet de réaliser un mélange 50/50 avec du chlorure de sodium (pour NaCl,
15 granulométries utilisées : 1,25 mm à 3,15 mm pour les parties adultes, 0,4 mm à 1 mm pour les peaux de veaux).

Traitement de conservation:

200 g AQUASORB (TM) / kg de peau

200 g de sel / kg de peau

- 20 on a constaté que le sel se fixe dans la peau, et on ne trouvera donc pas de sel pour les abattoirs dans les déchets.

Après 24 h la peau a perdu 20 % de poids et on obtient une peau prête pour le tanneur.

La quantité de mélange 50/50 en poids utilisée pour obtenir une
25 couverture homogène de la peau est de 400 g de mélange / kg de peau

fraîche (dans le cas de NaCl seul, la quantité utilisée est de 400 g NaCl / kg peau fraîche).

Dans cet exemple, la présence de sel permet une déshydratation sans «effet de surface».

5 L'emploi du mélange 50/50, sur la base de 400 g/kg peau fraîche permet de retrouver dans la peau déshydratée :

- une teneur en sel de 15 à 20 %
- un taux d'humidité ramené de 70 à 50 %.

CONCLUSIONS

10 La peau fraîche traitée selon l'invention, et notamment avec le mélange 50/50 de NaCl et d'AQUASORB 3005 KL (TM) se trouve dans l'état habituellement rencontré dans les conditions industrielles actuelles (emploi de NaCl seul).

15 Cet état est observé après seulement 24 h de contact, sans ruissellement de saumure, par opposition aux 15 jours de « piles » nécessaires dans l'art antérieur pour éliminer par égouttage 20 % d'eau (par rapport au poids initial de la peau), chargée de sel (ce qui représente plus de 50 % du sel utilisé : 200 à 250 g/kg peau).

20 La conservation (stabilisation des bactéries) est assurée par déshydratation suffisante et présence de sel.

Les peaux ainsi traitées peuvent subir normalement les opérations de réhydratation grâce à la présence de sel sous la peau.

25 Le superabsorbant et l'eau qu'il contient doit être éliminé de la surface des peaux et ne doit pas accompagner les peaux chez le tanneur, mais ceci s'effectue facilement par simple brossage.

On a également réalisé les essais suivants :

PRÉAMBULE EXPÉRIMENTAL

Les essais de déshydratation sur peau de bovin avec emploi de super absorbants sont réalisés à partir de peau de velle fraîche, d'un poids frais moyen de 25 kg, en provenance de la société du marché aux cuirs de Lyon et de sa région (69 Corbas).

A - TENEUR EN EAU DE LA PEAU FRAÎCHE

Le degré d'hydratation des peaux utilisées est calculé à partir de 3 échantillons de peau fraîche, séchés 24 heures à l'étuve à 105°C (Tableau 1).

Le degré d'humidité des peaux sera pris entre 65 et 70 %.

La dispersion des valeurs trouvées se justifie par la présence plus ou moins abondante des poils sur les échantillons prélevés.

B - PRODUITS ABSORBANTS TESTÉS

Trois produits super absorbants sont testés comme agents de déshydratation des peaux fraîches : ils seront désignés par les références : produits A, B, C.

Produit A : AQUASORB 3005 KM,

Produit B : AQUASORB 3005 KL,

Produit C : PR 3005 A,

commercialisés par le Déposant SNF SA.

Caractéristiques granulométriques :

Produit A : grain fin

Produit B : grain moyen

Produit C : gros grain.

C - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les surfaces de peaux traitées sont découpées à partir des peaux de velles fraîches entières.

Les échantillons ont une surface de 50 x 50 cm.

5 Les produits absorbants utilisés en quantité déterminée (par rapport au poids de peau traitée) sont étalés en couche uniforme soit sur un support inox pour un contact de la chair avec le produit déshydratant, soit directement sur le côté chair par saupoudrage.

10 Les échantillons ainsi traités sont laissés au repos à température ambiante pour la durée de l'essai, et protégés contre l'évaporation par un film plastique.

ÉVOLUTION DE LA DÉSHYDRATATION DANS LE TEMPS

A - CHOIX DU SUPER ABSORBANT

Les trois produits A, B, C, sont testés.

15 A chaque échantillon de peau correspond un poids de super absorbant identique au poids de peau fraîche.

20 1ère série d'essais : le super absorbant est étalé en couche homogène sur le support inox et sur une surface de 50 x 50 cm, les échantillons de peau sont en contact avec le produit absorbant par le côté chair (le côté poils de la peau étant apparent).

2ème série d'essais : l'échantillon de peau est en contact avec le support inox par le côté poils, le super absorbant est alors saupoudré côté chair en couche homogène.

25 Pour les deux séries d'essais, les échantillons de peau restent en contact 24 heures.

Les résultats (Tableau 2) montrent que pour toute granulométrie de super absorbant, la perte en poids de la peau fraîche est comprise entre 24,24 et 27,54 % soit pour une peau fraîche initialement à 67,5 % d'humidité : un degré d'humidité ramené entre 40 et 43 % d'eau.

- 5 L'humidité de la peau fraîche ainsi déshydratée serait inférieure à celle généralement constatée après salage et stockage dans les conditions industrielles.

OBSERVATIONS : La déshydratation, quel que soit l'absorbant utilisé (produit A, B ou C) n'est pas homogène dans l'épaisseur de la
10 peau. En effet, il est possible d'observer une vitrification côté chair de la peau, conséquence du très fort pouvoir absorbant utilisé dans les conditions définies dans les deux séries d'essais ci-dessus.

Cet effet déshydratant très marqué entraîne une rigidité excessive de la peau qui nuit à sa manipulation au cours du pliage avant stockage.

- 15 Les résultats de ces deux séries d'essais ne montrent pas de différence significative de la quantité d'eau absorbée par les différents produits A, B ou C, et par la position du super absorbant (peau placée sur le super absorbant ou dessous : 24,53 à 27,54 % dans le premier cas contre 24,24 à 27,54 % dans le second.) Même si le déplacement de
20 l'eau doit être supérieur par effet d'égouttage, lorsque la peau est posée par le côté chair sur le super absorbant, après 24 heures de contact, cet effet n'entraîne pas de variation significative dans la perte en eau de la peau, compte tenu de la dispersion des valeurs calculées de la perte en eau, l'absorption de l'eau par les différents super absorbants s'étant
25 stabilisée au cours des 24 heures. Dans les deux séries d'essais, l'effet de blocage constaté suite à la déshydratation excessive de la couche externe de la peau conduit à un équilibre.

- 30 Cette déshydratation très poussée côté chair, que d'une part bloque le déplacement de l'eau vers le super absorbant, serait néfaste à une reprise en eau homogène de la peau au cours des premières
35 opérations de réhydratation effectuées pendant les opérations de transformation de la peau en cuir.

Au cours des manipulations, en particulier au moment de la séparation du super absorbant pour peser la peau déshydratée :

5 – le produit A (grains fins) est le plus difficile à éliminer par balayage, sa fine granulométrie lui conférant un caractère gel trop marqué.

– Pour les produits B et C, (grains moyens à gros), l'absence de « collant » permet de séparer le produit absorbant de la peau avant d'effectuer la seconde pesée.

10 Le grain moyen (produit B - Aquasorb 3005 KL) est retenu pour son comportement au cours des manipulations et sa granulométrie voisine de celle du sel utilisé permettrait le mélange des deux produits (super absorbant et chlorure de sodium) avant application sur la peau.

15 D'autre part, l'emploi de différentes quantités d'Aquasorb 3005 KL, utilisé pour couvrir complètement par saupoudrage la surface de peau fraîche à déshydrater, conduit à retenir une quantité de super absorbant de 400 g par kg de peau fraîche. En effet :

– au-dessous de 400 g/kg, la couverture de la peau n'est pas homogène,

– au-dessus la quantité de super absorbant serait en excès.

20 Au cours des essais suivants il sera successivement étudié :

– l'évolution de la déshydratation dans le temps,

– l'emploi du mélange super absorbant et chlorure de sodium.

25 Dans tous les cas le super absorbant ou le mélange super absorbant / chlorure de sodium sera appliqué par saupoudrage côté chair de la peau, ce qui restitue les conditions opératoires du salage.

B - UTILISATION DU SUPER ABSORBANT SEUL

5 - Ayant retenu l'application par saupoudrage côté chair de la peau fraîche avec 400 g/kg de peau fraîche, et sélectionné l'Aquasorb 3005 KL, une série d'essais est réalisée pour suivre la déshydratation dans le temps.

En Tableau 3 figurent les résultats des essais réalisés :

10 - – sur le même échantillon de peau pesé après 24, 48, 72 et 96 heures. Avant chaque pesée la peau est débarrassée du super absorbant, réservé pendant le temps de la pesée, et saupoudré à nouveau pour une durée de contact supplémentaire de 24 heures.

15 - Pour suivre également la perte en eau occasionnée par les manipulations et l'évaporation au cours de ces manipulations, deux autres séries d'essais sont menées en parallèle pour lesquels les échantillons de peau ne sont pesés respectivement qu'après 48 et 72 heures, puis chaque 24 heures jusqu'à 96 heures de contact.

Dans chaque série d'essais la déshydratation se poursuit pendant toute la durée de contact.

Les résultats ont été rassemblés sur les **figures 1, 2 et 3** annexées.

20 - Les essais 1-2-3 et 4 sont réalisés sur le 1er échantillon de peau, de poids initial connu et repesé après 24, 48, 72 et 96 heures de contact avec l'Aquasorb 3005 KL et après balayage.

Les essais 5-6 et 7 sont réalisés sur le 2ème échantillon de peau, de poids initial connu et repesé après 48, 72 et 96 heures de contact avec l'Aquasorb 3005 KL et après balayage.

25 - Les essais 8 et 9 sont réalisés sur le 3ème échantillon de peau, de poids initial connu et repesé après 72 et 96 heures de contact avec l'Aquasorb 3005 KL et après balayage.

Une perte supplémentaire allant jusqu'à 2,5 % est effectivement constatée lorsque l'échantillon est pesé après une durée de contact identique mais sans balayage et nouveau saupoudrage intermédiaires.

5 La perte d'eau, de 24,70 % après 24 heures de contact, obtenue avec 400 g de super absorbant par kg de peau fraîche est inférieure à celle initialement déterminée (25,37/26,98) avec emploi d'un poids de super absorbant identique à celui de l'échantillon de peau fraîche. De plus, avec emploi de 400 g/kg, l'effet de déshydratation massif des couches externes de la peau n'est pas aussi marqué qu'avec l'emploi 10 d'une quantité de super absorbant supérieure.

Pour placer la peau fraîche en état de conservation, c'est-à-dire réduire son taux d'humidité de 25 %, il ne faudrait que 24 heures, comparativement aux 10 à 15 jours d'égouttage nécessaires dans le cas du salage seul.

15 Pour limiter la perte en eau de la peau au cours des 24 premières heures de contact avec l'Aquasorb 3005 KL, l'addition de chlorure de sodium au super absorbant est testée ci-après.

C - UTILISATION DU MÉLANGE AQUASORB 3005 KL / CHLORURE DE SODIUM

20 L'objectif de cet essai est de suivre l'évolution dans le temps de la déshydratation de la peau fraîche en employant une quantité égale d'Aquasorb 3005 KL et de chlorure de sodium pour un total de 400 g/kg de peau fraîche.

25 Les résultats des essais, en Tableau 4, permettent de suivre la perte en poids de la peau au cours de sa déshydratation.

La perte en poids de l'échantillon balayé ne représente pas directement la perte en eau de la peau, mais la résultante entre la déshydratation de la peau et son absorption de sel.

De la même manière le Tableau 5 permet de suivre la variation de l'humidité de la peau en cours de déshydratation ainsi que son gain en sel.

CONCLUSIONS

5 D'une manière générale, les trois produits Aquasorb (TM) peuvent se substituer avantageusement au chlorure de sodium pour la déshydratation de la peau fraîche de bovin.

10 Pour des raisons pratiques la sélection parmi les trois produits testés est basée sur la granulométrie qui favorise d'une part la couverture homogène du côté chair de la peau, et son élimination par balayage. La granulométrie de l'Aquasorb 3005 KL : 0,5 - 3,15 est du même ordre que celle du chlorure de sodium : 0,4 - 3,15, utilisé industriellement.

15 L'utilisation d'un mélange Aquasorb 3005 KL / chlorure de sodium, permet d'éviter la déshydratation trop rapide que l'on remarque avec emploi de super absorbant seul.

20 La quantité de mélange Aquasorb 3005 KL / chlorure de sodium est basée sur la quantité de produit nécessaire à couvrir de façon homogène le côté chair de la peau : 400 g/kg de peau fraîche de bovin adulte. Le mélange 50/50 peut être modifié pour régler le taux d'humidité résiduelle de la peau déshydratée, ainsi que la teneur en sel de cette même peau.

Si le chlorure de sodium est utilisé habituellement pour son faible coût et son « pouvoir antiseptique » aux concentrations présentes dans la peau, d'autres additifs au super absorbant sont envisageables :

25 – produits hygroscopiques permettant de limiter la déshydratation de la peau fraîche,

– bactéricides pour protéger la peau déshydratée pendant son stockage.

L'objectif étant toujours de réduire de 20 % le degré d'humidité de la peau fraîche, et de préserver cette peau de tout développement bactérien pendant le stockage avant transformation en cuir.

- 5 Les essais ont été réalisés comme indiqué initialement, sur des échantillons prélevés sur des peaux de vaches de 25 kg. Les résultats tirés de ces essais sont propres à cette catégorie de peau. Les peaux étant commercialisées par catégorie en poids (un lot de peaux étant caractérisé par le poids moyen des peaux : la raie), les résultats peuvent varier d'une catégorie à l'autre, dans les limites des rapports poids /
- 10 surface des peaux. En général les chiffres liés à la déshydratation des peaux sont des moyennes connues à partir d'observations faites sur des raies différentes, ce n'est que dans ce cas que l'on peut associer un intervalle de confiance aux valeurs annoncées.

Tableau 1

15 TENEUR EN EAU DES PEAUX DE BOVINS

- calculée par mesure de la perte en poids d'un échantillon de peau fraîche au cours d'un séjour de 24 heures à l'étuve à 105°C.
- degré d'humidité moyen : 67,54 %.

Tableau 2

20 COMPORTEMENT DES SUPER ABSORBANTS VIS A VIS DE LA PEAU FRAÎCHE

La perte en eau de la peau de bovin fraîche est calculée après mesure de la perte en poids de la peau fraîche restée 24 heures en contact avec le super absorbant.

1ère série d'essais :

Un poids de super absorbant, identique au poids de l'échantillon de peau prélevé de 50 x 50 cm est étalé en couche homogène sur un support inox. La peau est mise en contact avec le super absorbant par le
5 côté chair.

2ème série d'essais :

Les échantillons de peau fraîche de 50 x 50 cm sont placés sur le support inox, en contact par le côté poils ; le produit absorbant d'un poids égal à celui de l'échantillon de peau fraîche, est saupoudré sur le côté
10 chair de la peau.

Tableau 3

ÉVOLUTION DE LA DÉSHYDRATATION DANS LE TEMPS AVEC UTILISATION DE SUPER ABSORBANT SEUL

A - Utilisation du même échantillon de peau fraîche pour suivre
15 l'évolution de la déshydratation dans le temps après balayage et réemploi du super absorbant, sur la base de 400 g/kg de peau fraîche.

B - Utilisation de deux autres échantillons de peau fraîche pour n'effectuer les secondes pesées que 48 ou 72 heures après le début de l'essai, évitant ainsi les pertes par manipulation et évaporation.

20

Tableau 4

ÉVOLUTION DANS LE TEMPS DE LA PERTE EN POIDS DE LA PEAU AVEC UTILISATION DU MÉLANGE SUPER ABSORBANT / CHLORURE DE SODIUM

A - Utilisation du même échantillon de peau fraîche pour suivre l'évolution de la déshydratation dans le temps après balayage et
25 réemploi du mélange absorbant, sur la base de 400 g/kg de peau fraîche (200 g Aquasorb 3005 KL/200 g. NaCl).

B - Utilisation de deux autres échantillons de peau fraîche pour n'effectuer les secondes pesées que 48 ou 72 heures après le début de l'essai, évitant ainsi les pertes par manipulation et évaporation.

Tableau 5

5 ÉVOLUTION DANS LE TEMPS DE :

– L'HUMIDITÉ DE LA PEAU EN COURS DE DÉSHYDRATATION

– LA QUANTITÉ DE SEL DANS LA PEAU

AVEC UTILISATION DU MÉLANGE SUPER ABSORBANT/ CHLORURE DE SODIUM

10 Utilisation du même échantillon de peau fraîche pour suivre l'évolution de la déshydratation dans le temps après balayage et réemploi du mélange super absorbant / chlorure de sodium, sur la base de 400 g/kg de peau fraîche.

Après chaque période de contact, un échantillon de peau de 5 x 5 cm est prélevé et séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures.

15 En même temps le gain en sel est déterminé: après déshydratation de l'échantillon ayant servi à la détermination de l'humidité, le prélèvement est calciné pour déterminer la teneur en chlorure de sodium.

L'invention concerne encore:

20 - les compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisées en ce qu'elles contiennent les superabsorbants et agent hygroscopique suivants :

NaCl + SAP 1

(polyacrylate réticulé ; granulométrie 0.5 - 3 mm) ou

SAP 2

(polyacrylate réticulé ; granulométrie 100 - 800 microns) ou

S

SAP 1 + SAP 2

(polyacrylate réticulé + copolymère acrylamide / acrylate, réticulé, granulométrie 0,1 à 3 mm) ou

SAP 3

As

(copolymère acrylamide, MADAME chlorométhylé, réticulé granulométrie 0,5 - 3 mm) ou

SAP 4

(copolymère acrylamide, ADAME chlorométhylé, réticulé granulométrie 0,5 - 3 mm)

- As - les compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisées en ce qu'elles contiennent les agents suivants :

SAP Aquasorb 3005 KL (TM) acrylamide / acrylate réticulé

200 g / kg de peau

NaCl

200 g / kg de peau.

- 20 - un procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de mise en contact de la peau avec une composition de conservation comme décrit ci-dessus.

- un procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux , caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de mise en contact de la peau, sur la face opposée aux poils, avec une composition de conservation comme décrit ci-dessus.
- 5 - un procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux, caractérisé en ce que la mise en contact est effectuée durant environ 24 h.
- les peaux d'animaux, caractérisées en ce qu'elles ont été traitées, pour la conservation, par une composition comme décrit ci-dessus.
- 10 - les peaux d'animaux, caractérisées en ce qu'elles ont été traitées, pour la conservation, par un procédé comme décrit ci-dessus.
- l'utilisation de polymère(s) superabsorbant(s) SAP pour la conservation des peaux d'animaux.
- l'utilisation de polymère(s) superabsorbant(s) SAP et d'un ou
15 plusieurs agent(s) hygroscopique(s) pour la conservation des peaux d'animaux.

Tableau 1

ESSAIS	1	2	3
Prise d'essais en g	56,15	49,60	51,65
M.S. en g	16,88	17,20	16,86
Perte d'eau en g	39,27	32,40	34,79
Perte d'eau en %	69,94	65,32	67,36

M.S. = matières sèches

Tableau 2

PRODUIT	A	A	B	B	C	C
GRAIN	FIN	FIN	MOYEN	MOYEN	GROS	GROS
Peau fraîche en g	1200	1060	1340	1260	1700	1380
Absorbant en g	1200	1060	1340	1260	1700	1380
Poids peau après 24 h	900	820	1000	920	1260	1000
Perte de poids en g	300	260	340	340	440	380
PERTE EN POIDS EN %	25,00	24,53	25,37	26,98	25,88	27,54

PRODUIT	A	A	B	B	C	C
GRAIN	FIN	FIN	MOYEN	MOYEN	GROS	GROS
Peau fraîche en g	1380	1640	1320	1520	970	1560
Absorbant en g	1380	1640	1320	1520	970	1560
Poids peau après 24 h	1020	1300	1020	1140	750	1180
Perte de poids en g	380	420	320	380	240	380
PERTE EN POIDS EN %	27,54	25,61	24,24	25,00	24,74	24,36

Tableau 3

35

N° ESSAI	1	2	3	4
TEMPS DE CONTACT	24 heures	48 heures	72 heures	96 heures
POIDS PEAU FRAÎCHE	1700	1700	1700	1700
POIDS ABSORBANT	680	680	680	680
POIDS PEAU APRÈS CONTACT DE	1360	1200	1040	980
PERTE EN EAU	420	500	660	720
% PERTE EN EAU	24,70	29,41	38,82	42,35

N° ESSAI	5	6	7	8	9
TEMPS DE CONTACT	48 h	72 h	96 h	72 h	96 h
POIDS PEAU FRAÎCHE	1340	1340	1340	1200	1200
POIDS ABSORBANT	536	536	536	480	480
POIDS PEAU APRÈS CONTACT DE	920	800	740	700	640
PERTE EN EAU	420	540	600	500	560
% PERTE EN EAU	31,34	40,30	44,78	41,66	46,66

Tableau 4

N° ESSAI	1	2	3	4
TEMPS DE CONTACT	24 heures	48 heures	72 heures	96 heures
POIDS PEAU FRAÎCHE	3300	3300	3300	3300
POIDS PEAU APRÈS CONTACT DE BALAYAGE	2700	2460	2340	2280
PERTE EN POIDS en g	600	840	960	1020
PERTE EN POIDS en %	18,18	25,45	29,09	30,91

N° ESSAI	5	6	7	8	9
TEMPS DE CONTACT	48 h	72 h	96 h	72 h	96 h
POIDS PEAU FRAÎCHE	2600	2600	2600	2300	2300
POIDS PEAU APRÈS CONTACT DE BALAYAGE	1940	1820	1760	1660	1580
PERTE EN POIDS en g	660	780	840	640	720
PERTE EN POIDS en %	25,38	30,00	32,31	27,82	31,30

Tableau 5

N° ESSAI	1	2	3	4
TEMPS DE CONTACT	24 heures	48 heures	72 heures	96 heures
POIDS PEAU FRAÎCHE	3300	3300	3300	3300
POIDS AQUASORB	660	660	660	660
POIDS NaCl	660	660	660	660
HUMIDITÉ DE LA PEAU après contact en %	46,13	37,72	28,43	24,28
GAIN DE LA PEAU EN NaCl en %	7,62	9,46	14,72	16,22
PERTE EN POIDS DE LA PEAU en %	18,18	25,45	30,91	29,09

REVENDEICATIONS

- 1 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins un mélange de :
- 5 - au moins un (co)polymère superabsorbant capable d'absorber l'eau interne de la peau brute, lorsqu'on le dépose sur la surface de la peau, tout en laissant subsister l'humidité interne nécessaire à la bonne conservation de la peau, et de
- au moins un autre agent hydrophile,
- 10 - éventuellement des bactéricides, des agents de conservation, et analogues.
- 2 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon la revendication 1, caractérisées en ce que les
- 15 polymères superabsorbants utilisés sont ceux capables d'absorber l'eau interne de la peau brute, lorsqu'on les dépose sur la surface de la peau, tout en laissant subsister l'humidité interne nécessaire à la bonne conservation de la peau.
- 3 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les
- 20 polymères superabsorbants utilisés sont ceux capables d'absorber l'eau interne de la peau brute, lorsqu'on les dépose sur la surface de la peau, tout en laissant subsister une humidité résiduelle dans la peau comprise entre 20 et 70 % en poids, de préférence de l'ordre de 50 % en
- 25 poids.
- 4 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,

caractérisées en ce que les monomères utilisés pour former des polymères superabsorbants appropriés sont choisis parmi les suivants

- 5 (1). Monomères contenant des groupes de carboxyles : Acides mono ou polycarboxyliques à insaturation monoéthylénique, tel que l'acide (méth)acrylique (c'est à dire l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique), l'acide maléique et l'acide fumarique.
- 10 (2). Monomères contenant des groupes de type anhydride d'acide carboxylique : Acides anhydrides polycarboxyliques à insaturation monoéthylénique (tel que l'anhydride maléique).
- 15 (3). Monomères contenant des sels d'acide carboxylique : Sels hydrosolubles (sels de métal alcalin, sels d'ammonium, sels d'amine, etc.) d'acides mono ou polycarboxylique à insaturation monoéthylénique (tel que le (méth)acrylate de sodium, (méth)acrylate de triméthylamine, (méth)acrylate de triéthanolamine, maléate de sodium, maléate de méthylamine).
- 20 (4). Monomères contenant des groupes d'acide sulfonique : Acides vinylsulfoniques aliphatiques ou aromatiques (tels que l'acide vinylsulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acide vinyltoluènesulfonique, acide sulfonique de styrène), acides sulfoniques (méth)acryliques (tel que le sulfopropyl (méth)acrylate, l'acide sulfonique de propyl de 2-
25 hydroxy-3-(méth)acryloxyde.
- (5). Monomères contenant des groupes de sels d'acide sulfonique : Sels de métal alcalin, sels d'ammonium, sels d'amine de monomères contenant des groupes d'acides sulfoniques comme indiqué ci-dessus.

(6). Monomères contenant des groupes d'hydroxyl : alcools à insaturation monoéthylénique (tels que l'alcool (méth)allyl), Les éthers ou esters de polyols à insaturation monoéthylénique (glycols d'alkylène, glycérol, polyols de polyoxyalkylène), tel que le (méth)acrylate d'hydroxyéthyl, le (méth)acrylate d'hydroxypropyl, le (méth)acrylate de triéthylène glycol, éther de mono (méth)allyl de poly(oxyéthylène oxypropylène) (dans lequel les groupes d'hydroxyl peuvent être étherifiés ou estérifiés).

10

(7). Monomères contenant des groupes d'amides : (méth)acrylamide, N-alkyl (méth)acrylamides (tels que le N-méthylacrylamide, N-hexylacrylamide), N, N-dialkyl (méth)acrylamides (tels que N, N-diméthylacrylamide, N,N-di-n-propylacrylamide), N-hydroxyalkyl (méth)acrylamides (tels que le N-méthylol(méth)acrylamide, N-hydroxyéthyl (méth)acrylamide), N,N-dihydroxyalkyl (méth)acrylamides (tels que le N,N-dihydroxyéthyl (méth)acrylamide), lactames de vinyl (tels que le N-vinylpyrrolidone).

20

(8). Monomères contenant des groupes amino : esters contenant des groupes amino (par exemple des esters de dialkylaminoalkyl, esters de dihydroxyalkylaminoalkyl, esters de morpho-linoalkyl, etc.) d'acide mono ou di-carboxylique à insaturation monoéthylénique (tel que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyl, le (méth)acrylate de diéthyl-aminoéthyl, le (méth)acrylate de morpholinoéthyl, le fumarate de diméthyl aminoéthyl), des composés de vinyl hétérocyclique (tels que les pyridines de vinyl (par exemple 2-vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine, N-vinyl pyridine), N-vinyl imidazol).

25

(9) Monomères contenant des groupes des sels d'ammonium quaternaires : Sels de N,N,N-trialkyl-N-(méth)acryloyloxyalkylammonium (tels que le chlorure de N,N,N-triméthyl-N-(méth)acryloyloxyéthylammonium, chlorure de N,N,N-triéthyl-N-(méth)acryloyloxyéthylammonium, chlorure de triméthyl ammonium 2-hydroxy-3-(méth)-acryloyl-oxypropyl).

5 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que les monomères utilisés pour former des polymères superabsorbants appropriés sont choisis parmi les suivants:

- acrylamide, acide acrylique, acide méthacrylique, diméthylaminoéthyl acrylate sulfométhylé ou chlorométhylé,
- diméthylaminoéthylméthacrylate chlorométhylé ou sulfométhylé.

15 6 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que les les polymères superabsorbants sont choisis parmi les suivants:

- polyacrylamides réticulés
- 20 - polyacrylates réticulés
- copolymères réticulés acrylamide / acrylate
- copolymères acrylamide / diméthylaminoéthylacrylate (ADAME) sulfométhylés ou chlorométhylés
- copolymères acrylamide / diméthylaminoéthylméthacrylate (MADAME) sulfométhylés ou chlorométhylés.
- 25

- des polymères réticulés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, des copolymères greffés et réticulés du type polysaccharide/acide acrylique ou méthacrylique, des copolymères ternaires réticulés acide acrylique ou méthacrylique/
5 acrylamide/acrylamide sulfoné et leurs sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, par exemple les produits de réticulation d'un homopolymère de l'acide acrylique ou d'un sel de cet acide, de copolymères acide acrylique (ou sel de l'acide acrylique)/acide méthacrylique (ou sel de l'acide méthacrylique) et de copolymères
10 greffés amidon/acide acrylique (ou sel de cet acide) ;
- des hydrolysats de copolymères greffés réticulés polysaccharide/acrylate ou méthacrylate d'alkyle, des hydrolysats de copolymères greffés réticulés poly-saccharide/acrylonitrile,
- des hydrolysats de copolymères réticulés
15 polysaccharide/acrylamide, par exemple des produits de réticulation de copolymères greffés amidon/acrylate d'éthyle hydrolysés, de copolymères greffés amidon/méthacrylate de méthyle hydrolysés, de copolymères greffés amidon/acrylonitrile hydrolysés, et de copolymères greffés amidon/acrylamide hydrolysés ;
- 20 - des hydrolysats de copolymères réticulés acrylate ou méthacrylate d'alkyle/acétate de vinyle, par exemple des produits de réticulation de copolymères hydrolysés méthacrylate d'éthyle/acétate de vinyle et de copolymères hydrolysés acrylate de méthyle/acétate de vinyle ;
- des hydrolysats de copolymères greffés réticulés
25 amidon/acrylonitrile/acrylamide/acide 2-méthylpropane-sulfonique ;
- des hydrolysats de copolymères greffés réticulés amidon/
acrylonitrile/acide vinylsulfonique ; de la carboxy-méthylcellulose sodique réticulée et des produits analogues, et leurs mélanges, de
préférence :

- les polymères réticulés de l'acide acrylique ou méthacrylique ; les copolymères greffés réticulés polysaccharide/acide acrylique ou méthacrylique, les copolymères ternaires réticulés acide acrylique ou méthacrylique/acrylamide/acrylamide sulfoné.

- 5 7 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits ou obtenus dans les revendications 1 à 6.
- 10 8 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits dans les revendications 1 à 6, de granulométries différentes adaptées pour obtenir une couverture
15 optimale de la surface de la peau.
- 9 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits dans les revendications 1 à 6, de
20 composition chimique différente.
- 10 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits dans les revendications 1 à 6, de
25 granulométrie et de composition chimique différente.
- 11 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits dans les revendications 1 à 10, et au
30 moins un agent hydrophile ou hygroscopique.

- 12 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisées en ce qu'elles comprennent comme agent hygroscopique le sel NaCl.
- 5 13 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisées en ce qu'elles comprennent comme agent hygroscopique
- CaCl₂, MgCl₂, KCl.
- 10 14 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce que les proportions entre le polymère superabsorbant et l'autre ou les autres agents hygroscopiques seront établies entre 80 et 20 % en poids
- 15 15 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisées en ce que les proportions entre le polymère superabsorbant et l'autre ou les autres agents hygroscopiques seront établies entre 65 et 35 % en poids.
- 20 16 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisées en ce que les proportions entre le polymère superabsorbant et l'autre ou les autres agents hygroscopiques seront établies autour de 50 / 50% en poids.
- 25 17 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisées en ce que les polymères superabsorbants présentent une taille de particule inférieure à environ 6 mm et de préférence comprise entre 0,3 et 4 mm.

- 18 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisées en ce que les polymères superabsorbants présentent une taille de particule comprise entre 0,5 et 3 mm.
- 5 19 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisées en ce que les polymères superabsorbants présentent une taille de particule autour de 0,3 à 1 mm.
- 10 20 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisées en ce que les polymères superabsorbants présentent une taille de particule combinant une granulométrie fine avec une granulométrie plus grossière.
- 15 21 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisées en ce qu'elles contiennent divers additifs comme des bactéricides, antiseptiques, des agents de conservation, et analogues.
- 20 22 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins un bactéricide.
- 23 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins additif et/ou un bactéricidechoisis parmi les suivants et leurs mélanges :
- 25 - Phenonip (TM)
- Actacid L.A. (TM)

24 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisées en ce qu'elles contiennent les superabsorbants et agent hygroscopique suivants:

NaCl + SAP 1 (polyacrylate
réticulé

; granulométrie 0,5 - 3 mm) ou

SAP 2

(polyacrylate réticulé ; granulométrie 100 - 800 microns) ou

SAP 1 + SAP 2 ou

(polyacrylate réticulé + copolymère acrylamide / acrylate,
réticulé, granulométrie 0,1 à 3 mm)

SAP 3

(copolymère acrylamide, MADAME chlorométhylé, réticulé
granulométrie 0,5 - 3 mm) ou

SAP 4

5 (copolymère acrylamide, ADAME chlorométhylé, réticulé
granulométrie 0,5 - 3 mm)

25 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes
d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 24,
10 caractérisées en ce qu'elles contiennent les agents suivants :

SAP Aquasorb 3005 KL (TM) acrylamide / acrylate réticulé

200 g / kg de peau

NaCl 200 g / kg de peau.

5

26 Procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de mise en contact de la peau avec une composition de conservation selon l'une quelconque des revendications 1 à 25.

10 27 Procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux, selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de mise en contact de la peau, sur la face opposée aux poils, avec une composition de conservation selon l'une quelconque des revendications 1 à 25.

15 28 Procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes
d'animaux, selon la revendication 26 ou 27, caractérisé en ce que la
mise en contact est effectuée durant environ 24 h.

29 Peaux d'animaux, caractérisées en ce qu'elles ont été traitées,
pour la conservation, par une composition selon l'une quelconque des
20 revendications 1 à 25.

30 Peaux d'animaux, caractérisées en ce qu'elles ont été traitées, pour la conservation, par un procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 28.

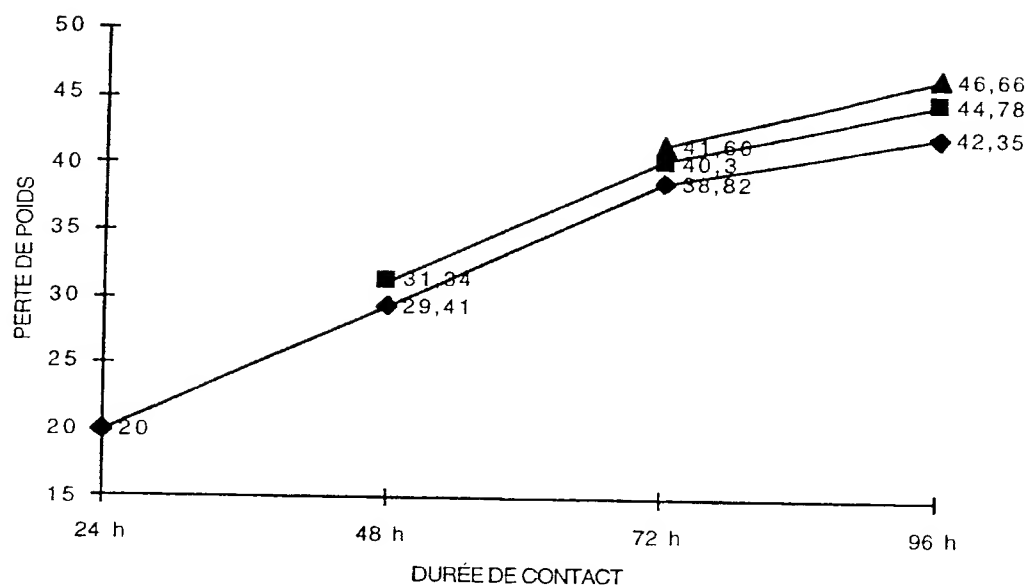
31 Utilisation de polymère(s) superabsorbant(s) SAP pour la conservation des peaux d'animaux.

32 Utilisation de polymère(s) superabsorbant(s) SAP et d'un ou plusieurs agent(s) hygroscopique(s) pour la conservation des peaux
5 d'animaux.



1 / 3

EVOLUTION DE LA DÉSHYDRATATION EN FONCTION DU TEMPS



◆ Essais 1-2-3-4

■ Essai 5-6-7

▲ Essai 8-9

Fig. 1



2 /3

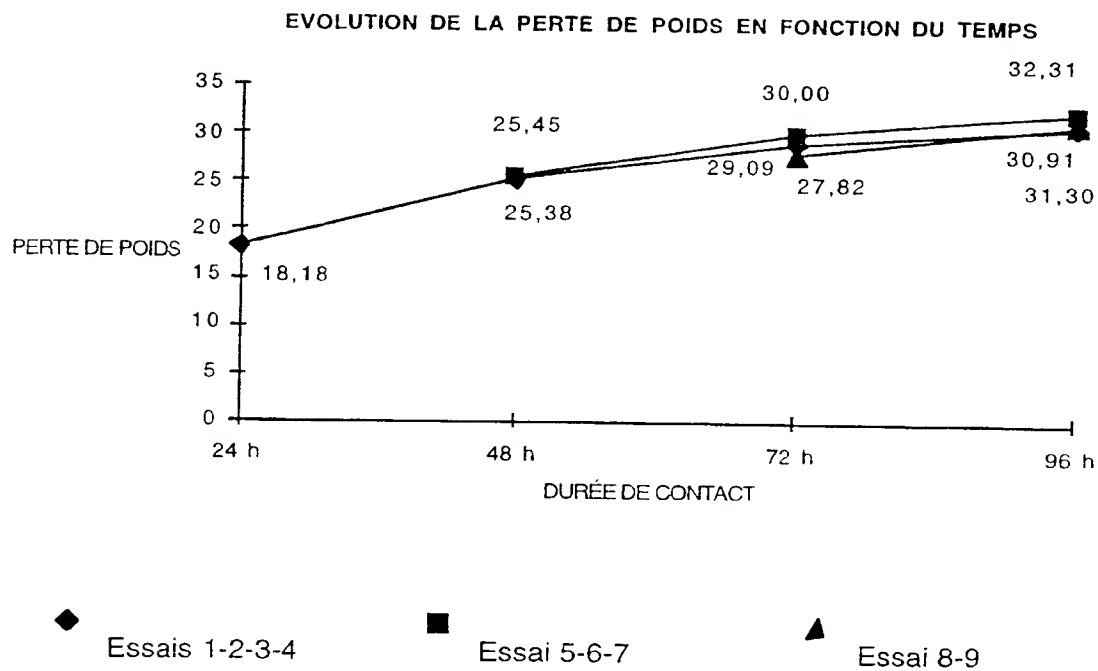


Fig. 2



3 /3

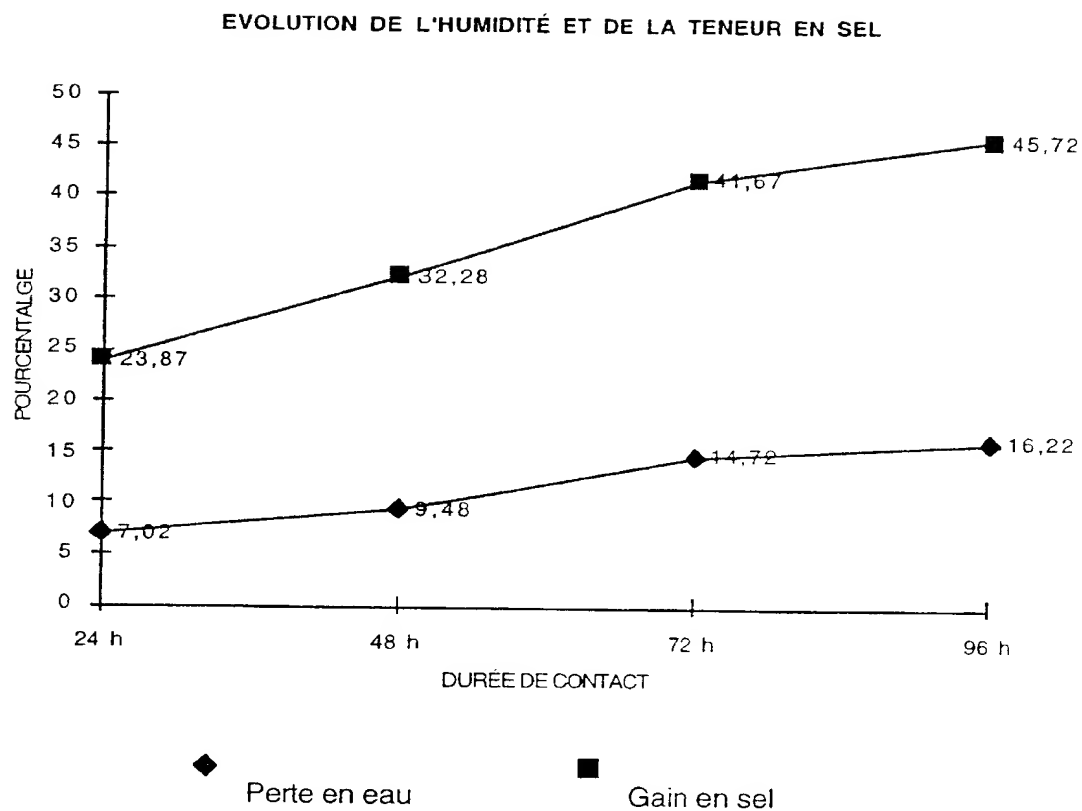


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C14C1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	BARRETT J.C.: "short-term preservation of hides in zimbabwe" JOURNAL OF THE SOCIETY OF LEATHER TECHNOLOGIES AND CHEMISTS, vol. 70, page 84 XP002120702 cited in the application	1,2,6,7, 11,12, 26,27, 29-32
X	& SWEET L. ET AL: "controlling water activity for short-term preservation of fresh cattlehide for collagen and leather production" JOURNAL OF THE AMERICAN LEATHER CHEMISTS ASSOCIATION, vol. 77, 1982, pages 193-203, ----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 2000

Date of mailing of the international search report

23/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00553

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No
----------	---	----------------------

X	<p>DATABASE WPI Section Ch. Week 197517 Derwent Publications Ltd., London, GB: Class A97, AN 1975-28534W XP002137496 & SU 432 197 A (MOSCOW MEAT MILK IND INS). 5 November 1974 (1974-11-05) abstract</p>	<p>1-3,26. 27,29,30</p>

A	<p>DE 42 01 452 A (BASF AG) 22 July 1993 (1993-07-22) column 1, line 55 -column 2, line 25 claim 1</p>	<p>31</p>

A	<p>US 4 732 968 A (SAKAMOTO YUJI ET AL) 22 March 1988 (1988-03-22) examples 12,15 column 1, line 42 -column 2, line 25</p>	<p>1,4-6,17</p>

A	<p>EP 0 410 862 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 January 1991 (1991-01-30) page 2, line 31 -page 5, line 20 claims 1,4,5,10,11</p>	<p>1,6,22, 29</p>

A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 20, 16 November 1987 (1987-11-16) Columbus, Ohio, US: abstract no. 178578k, XP002119532 abstract & PL 134 175 A (FELICJANIAK B. ET AL) 31 May 1986 (1986-05-31)</p>	<p>1,12,13</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00553

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
SU 432197	A	15-06-1974	NONE	
DE 4201452	A	22-07-1993	AU 3349593 A	03-08-1993
			DE 59300412 D	31-08-1995
			WO 9314227 A	22-07-1993
			EP 0623178 A	09-11-1994
			ES 2074925 T	16-09-1995
			JP 7503033 T	30-03-1995
			US 5425784 A	20-06-1995
US 4732968	A	22-03-1988	JP 1918788 C	07-04-1995
			JP 6043500 B	08-06-1994
			JP 62132936 A	16-06-1987
			DE 3679514 D	04-07-1991
			EP 0224923 A	10-06-1987
			KR 9001380 B	09-03-1990
EP 0410862	A	30-01-1991	FR 2650294 A	01-02-1991
			AT 124727 T	15-07-1995
			AU 5983990 A	31-01-1991
			BR 9003683 A	03-09-1991
			CA 2022134 A	29-01-1991
			CN 1049527 A	27-02-1991
			CS 9003729 A	12-08-1992
			DD 296705 A	12-12-1991
			DE 69020659 D	10-08-1995
			HU 56399 A	28-08-1991
			IL 95193 A	30-05-1994
			JP 3115500 A	16-05-1991
			JP 7017920 B	01-03-1995
			KR 9500075 B	09-01-1995
			NO 903322 A	29-01-1991
			NZ 234621 A	23-12-1992
			PT 94841 A	20-03-1991
			RO 109558 A	30-03-1995
			RU 2052507 C	20-01-1996
			ZA 9005879 A	29-05-1991
PL 134175	A		NONE	



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. Je Internationale No

PCT/FR 00/00553

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C14C1/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C14C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BARRETT J.C.: "short-term preservation of hides in zimbabwe" JOURNAL OF THE SOCIETY OF LEATHER TECHNOLOGIES AND CHEMISTS, vol. 70, page 84 XP002120702 cité dans la demande	1,2,6,7, 11,12, 26,27, 29-32
X	& SWEET L. ET AL: "controlling water activity for short-term preservation of fresh cattlehide for collagen and leather production" JOURNAL OF THE AMERICAN LEATHER CHEMISTS ASSOCIATION, vol. 77, 1982, pages 193-203, ---	

	---/---	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 mai 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/05/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Neugebauer, U

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De. le internationale No

PCT/FR 00/00553

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents

Ind. des revendications visées

X	<p>DATABASE WPI Section Ch. Week 197517 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1975-28534W XP002137496 & SU 432 197 A (MOSCOW MEAT MILK IND INS). 5 novembre 1974 (1974-11-05) abrégé</p>	<p>1-3.26. 27.29.30</p>
A	<p>DE 42 01 452 A (BASF AG) 22 juillet 1993 (1993-07-22) colonne 1, ligne 55 -colonne 2, ligne 25 revendication 1</p>	<p>31</p>
A	<p>US 4 732 968 A (SAKAMOTO YUJI ET AL) 22 mars 1988 (1988-03-22) exemples 12.15 colonne 1, ligne 42 -colonne 2, ligne 25</p>	<p>1.4-6.17</p>
A	<p>EP 0 410 862 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 janvier 1991 (1991-01-30) page 2, ligne 31 -page 5, ligne 20 revendications 1.4.5.10.11</p>	<p>1.6.22. 29</p>
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 20, 16 novembre 1987 (1987-11-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 178578k. XP002119532 abrégé & PL 134 175 A (FELICJANIAK B. ET AL) 31 mai 1986 (1986-05-31)</p>	<p>1.12.13</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Organisation internationale No

PCT/FR 00/00553

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
SU 432197 A	15-06-1974	AUCUN	
DE 4201452 A	22-07-1993	AU 3349593 A DE 59300412 D WO 9314227 A EP 0623178 A ES 2074925 T JP 7503033 T US 5425784 A	03-08-1993 31-08-1995 22-07-1993 09-11-1994 16-09-1995 30-03-1995 20-06-1995
US 4732968 A	22-03-1988	JP 1918788 C JP 6043500 B JP 62132936 A DE 3679514 D EP 0224923 A KR 9001380 B	07-04-1995 08-06-1994 16-06-1987 04-07-1991 10-06-1987 09-03-1990
EP 0410862 A	30-01-1991	FR 2650294 A AT 124727 T AU 5983990 A BR 9003683 A CA 2022134 A CN 1049527 A CS 9003729 A DD 296705 A DE 69020659 D HU 56399 A IL 95193 A JP 3115500 A JP 7017920 B KR 9500075 B NO 903322 A NZ 234621 A PT 94841 A RO 109558 A RU 2052507 C ZA 9005879 A	01-02-1991 15-07-1995 31-01-1991 03-09-1991 29-01-1991 27-02-1991 12-08-1992 12-12-1991 10-08-1995 28-08-1991 30-05-1994 16-05-1991 01-03-1995 09-01-1995 29-01-1991 23-12-1992 20-03-1991 30-03-1995 20-01-1996 29-05-1991
PL 134175 A		AUCUN	

